

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年6月17日 (17.06.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/050576 A1(51)国際特許分類⁷: C03C 4/12, 3/068, 15/00,
21/00, C03B 8/00, 20/00, F21S 8/02

県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/015208

(22)国際出願日: 2003年11月28日 (28.11.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(72)発明者: および

(26)国際公開の言語: 日本語

(75)発明者/出願人 (米国についてのみ): 陳丹平
(CHEN,Danping) [CN/JP]; 〒563-8577 大阪府池田市
緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術
総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 赤井智子
(AKAI,Tomoko) [JP/JP]; 〒563-8577 大阪府池田市
緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術
総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

(30)優先権データ:

特願2002-349153

2002年11月29日 (29.11.2002) JP

特願2003-128325 2003年5月6日 (06.05.2003) JP

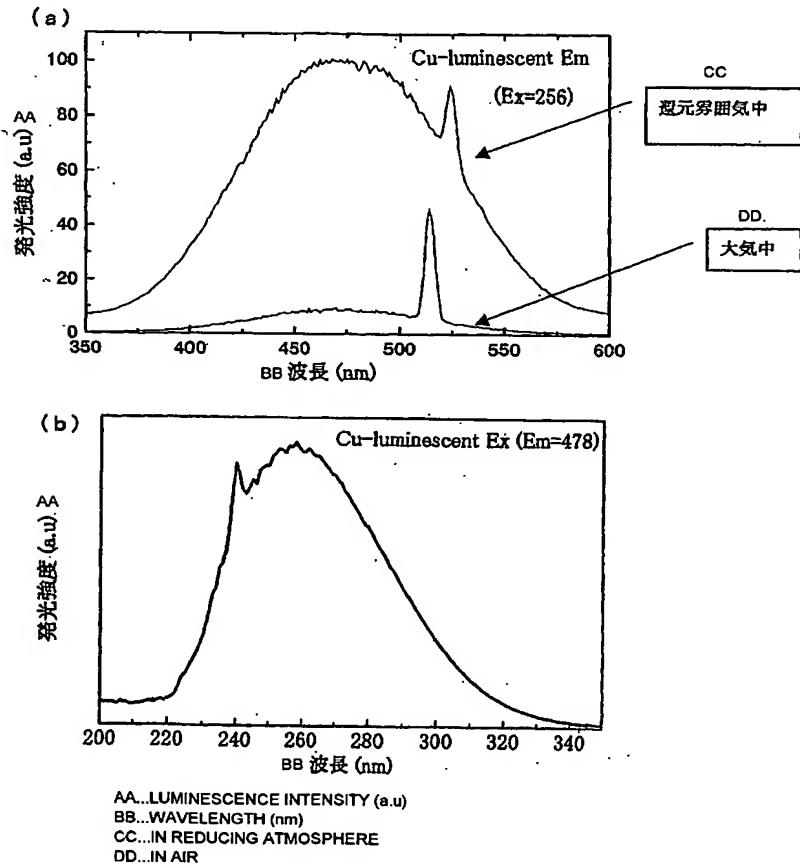
特願2003-128333 2003年5月6日 (06.05.2003) JP

(74)代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA,Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜
TNKビル Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: LUMINESCENT GLASS

(54)発明の名称: 発光ガラス



(57) Abstract: A process for producing a luminescent glass characterized in that at least one metal component selected from the group consisting of elements of Groups 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B and 4B of the periodic table is adsorbed on a porous high silicate glass and thereafter the porous glass is fired in a reducing atmosphere. The luminescent glass obtained by this process excels in heat resistance, chemical resistance, mechanical strength, etc. and emits intense fluorescence upon exposure to ultraviolet radiation or the like. Thus, the luminescent glass can be effectively utilized as, for example, a luminescent element of lighting equipment or display.

(57) 要約: 本発明は、多孔質高ケイ酸ガラスに、周期表3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分を吸着させた後、還元性雰囲気中において該多孔質ガラスを焼成することを特徴とする発光ガラスの製造方法を提供するものである。この方法によって得られる発光ガラスは、耐熱性、化学的耐久性、機械的強度等に優れ、しかも紫外線等の照射により強い蛍光を発するものであり、照明装置、ディスプレイ装置の発光体などとして有効に利用できる。



(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のために不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v))

添付公開書類:

— 國際調査報告書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

明 紹 書
発光ガラス
技術分野

本発明は、発光ガラス、その製造方法及びその用途に関する。

5

背景技術

E u (ユウロピウム) 、 T b (テルビウム) 等の希土類元素を蛍光剤として用いた蛍光体材料が知られている。これらの蛍光体材料は、希土類元素を含む粉末状の蛍光物質を担体上に塗布する方法、蛍光物質を含む被膜をソルゲル法によつて担体上に形成する方法等によって製造されている (特開2001-27073

10 3号公報 ; M. Nogami and Y. Abe, "Enhanced emission from Eu²⁺ ions in sol-gel derived Al₂O₃-SiO₂ glasses." , Appl. Phys. Lett., 69(25) 3776 (1996), American Institute of Physic ; M. Nogami, "Fluorescence properties of Eu-doped GeO₂-SiO₂ glass heated under an H₂ atmosphere." , J. Luminescence, 92, 329 (2001), Elsevier Science 等) 。

粉末状の蛍光物質を塗布して得られる蛍光体材料は、すでにランプ、ブラウン管等に実用化されている。しかしながら、ほとんどの材料は、担体の表面部分を蛍光物質で被覆したものであり、表面的な蛍光しか得られない不透明体である。

一般に、高輝度のランプ、ディスプレイ、短波長レーザーの調整等に用いる蛍光材料としては、透過性があり、かつバルク成形できる材料が求められている。このような蛍光体材料として、安定な酸化物ガラスを母材とする材料が考えられる。しかしながら、一般に、酸化物ガラス中では、発光中心である希土類元素等と酸化物ガラス母体との結合が強いために非輻射遷移を生じ易く、強い発光を得ることは困難である。

比較的強い発光を示す酸化物ガラスとしては、T b又はE uを酸化物量として2～15モル%含むガラスが知られている (特開平10-167755号公報)。このガラスは、耐熱性、化学的耐久性、機械的強度などの点では優れているが、希土類元素を多量に含むために価格が非常に高いという欠点がある。

一方、フッ化物ガラス又はオキシフッ化物ガラスを利用した蛍光ガラスも知られている (特開平8-133780号公報、特開平9-202642号公報等)。しかしながら、フッ化物ガラス、オキシフッ化物ガラス等を利用した蛍光ガラス

は、耐熱性、化学的耐久性等が悪く、機械的強度も不十分である。このため、これらの蛍光ガラスは、大型のガラス板とすることが難しく、大気中、特に屋外で長期にわたって使用することも困難である。しかも、フッ化物等は環境に対して悪影響を及ぼす等、問題点が多い。

5 その他の発光ガラスの生産方法として、多孔質酸化物ガラスにイオンまたは半導体微粒子をドープする方法が知られている（米国特許第6, 211, 526号明細書；A.L. Huston, B.L. Justus and T.L. Johnson, “Fiber-optic-coupled, laser heated thermoluminescence dosimeter for remote radiation sensing.”, Appl. Phys. Lett., 68(24), 3377 (1996)、American Institute of Physics； B.L. Justus and A.L. Huston, “Ultraviolet 10 dosimetry using thermoluminescence of semiconductor-doped Vycor glass.”, Appl. Phys. Lett., 67(9), 1179 (1995)、American Institute of Physics； B.L. Justus, A.L. Huston and T.L. Johnson, “Laser-heated radiation dosimetry using transparent thermoluminescent glass.”, Appl. Phys. Lett., 68(1), 1 (1996)、American Institute of Physics 等）。しかしながら、これらの方法で得られた発光ガラスでは、十分に高い発光強度の蛍光を得ることはできない。

発明の開示

本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、耐熱性、化学的耐久性、機械的強度等に優れ、しかも紫外線等の照射によって強い蛍光を発する発光ガラスを提供することである。

20 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、多孔質の高ケイ酸ガラスを母材として、これに特定の発光元素成分を吸着させた後、還元性雰囲気中で焼成する方法によれば、上記した目的を達成し得る発光ガラスが得られることを見出した。

即ち、本発明は、下記の発光ガラスの製造方法を提供するものである。

25 1. 多孔質高ケイ酸ガラスに、周期表3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分を吸着させた後、還元性雰囲気中において該多孔質ガラスを焼成することを特徴とする発光ガラスの製造方法。

2. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、周期表第4周期に属す

る元素、第5周期に属する元素及びランタノイドからなる群から選ばれた少なくとも一種である上記項1に記載の発光ガラスの製造方法。

3. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Sn、Eu、Ce及びTbからなる群から選ばれた少なくとも一種である上記項2に記載の発光ガラスの製造方法。

4. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、希土類元素である上記項1に記載の発光ガラスの製造方法。

5. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、周期表4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分である上記項1に記載の発光ガラスの製造方法。

6. 焼成温度が、900～1600℃である上記項1に記載の発光ガラスの製造方法。

7. 焼成工程の前に、更に、B、N、F、Al、P及びSからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を多孔質ガラスに吸着させる工程を含む上記項1に記載の発光ガラスの製造方法。

8. 多孔質高ケイ酸ガラスが、アルカリホウケイ酸ガラスに熱処理を施して分相させた後、酸処理を行って得られるものである上記項1に記載の発光ガラスの製造方法。

9. 上記項1～8のいずれかの方法で得られる発光ガラス。

10. SiO_2 を96重量%以上、 B_2O_3 を0.5～3重量%、 Al_2O_3 を0.1～1.5重量%、並びに周期表3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分を50～2000ppm含有するガラスである上記項9に記載の発光ガラス。

11. 上記項9に記載の発光ガラスと紫外線光源とを備えていることを特徴とする水中又は空气中で用いる照明装置。

12. 水中に配置された上記項9に記載の発光ガラスと、水の外部に設けられた紫外線光源と、一方の端部が紫外線光源に接続され、他端が発光ガラスの近傍

に位置するように設置された光ファイバーとを有する照明装置。

13. 上記項9に記載の発光ガラスを発光体として備えたディスプレイ装置。

本発明の発光ガラスは、高ケイ酸ガラスを母材として、その中に特定の金属成分が凝集することなく分散したものである。この様な発光ガラスは、耐熱性、化学的耐久性、機械的強度などに優れ、紫外線の放射により強い蛍光を発するものである。

本発明の発光ガラスは、多孔質高ケイ酸ガラスに金属成分を吸着させた後、還元性雰囲気中で焼成することによって得ることができる。以下この製造方法について具体的に説明する。

発光ガラスの製造方法

(1) 原料 (多孔質高ケイ酸ガラス) :

原料として用いる多孔質高ケイ酸ガラスは、 SiO_2 を主成分とするガラスであって、比較的孔径の小さいガラスが好ましい。例えば、 SiO_2 を96重量%程度以上、好ましくは98重量%程度以上含有し、平均細孔径が2nm~8nm程度、好ましくは3nm~6nm程度の酸化物ガラスが望ましい。多孔質ガラスの細孔径が大きすぎると、吸着させた発光元素成分が焼成時に凝集しやすく、一方、細孔径が小さすぎると、発光元素成分を吸着させるために長時間を要するので好ましくない。

20 該多孔質ガラスの空隙率は25%~45%程度であることが好ましい。空隙率が低すぎると十分な量の発光元素成分を吸着させることができず、発光強度が弱くなるので好ましくない。一方、空隙率が高すぎると、ガラスに割れが生じ易くなるので好ましくない。

尚、本願明細書では、平均細孔径は、窒素吸着法によって求めたものである。

25 また、空隙率は、多孔質ガラスの重量及び体積の測定値に基づいて、シリカ密度より空隙部分の割合を算出したものである。

この様な多孔質高ケイ酸ガラスを用いることによって、後述する焼成工程において、該多孔質ガラスの細孔が消失し、全体が収縮して透明なガラスとなる。

該多孔質高ケイ酸ガラスは、例えば、アルカリホウケイ酸塩ガラスに熱処理を

施して SiO_2 を主成分とする不溶相（ケイ酸相）と、 B_2O_3 を主成分とする可溶相（ホウ酸相）とに分相させた後、酸処理を施してアルカリ成分、ホウ酸等を溶出させることによって得ることができる。

該アルカリホウケイ酸ガラスとしては、公知のアルカリホウケイ酸ガラスをいずれも用いることができる。この様なアルカリホウケイ酸ガラスは、通常、 Si 、 B 、 O 、 Na 、 Al 、 Ca 等の元素を含むガラスである。

具体的には、ガラス全体の重量を基準として、 SiO_2 を 45～60 重量% 程度、 B_2O_3 を 24～40 重量% 程度、アルカリ金属酸化物を 5～10 重量% 程度、 Al_2O_3 を 1～4 重量% 程度、 CaO を 2～6 重量% 程度含有するガラスを用いることができる。

該アルカリホウケイ酸ガラスは、通常のアルカリホウケイ酸ガラス用の原料と同様の原料を用い、目的とする組成となるように原料を混合し、加熱して溶融させた後、冷却することによって製造することができる。例えば、大気中などの含酸素雰囲気中で 1350～1450℃ 程度の温度で原料を溶融させた後、冷却すればよい。また、ソーダライムガラスなどの廃ガラスを原料として、これにホウ酸やその他の成分を添加し、溶融させて上記したアルカリホウケイ酸ガラスと同様の組成としたガラスも用いることができる。

上記したアルカリホウケイ酸ガラスを用いて多孔質高ケイ酸ガラスを得るには、まず、該アルカリホウケイ酸ガラスに熱処理を施すことが必要である。熱処理によって、該ガラスを SiO_2 を主成分とする不溶相（ケイ酸相）と、 B_2O_3 を主成分とする可溶相（ホウ酸相）とに分相させることができる。

熱処理の条件については、分相が十分に進行するように適宜決めればよい。通常は、大気中などの含酸素雰囲気中において 550～650℃ 程度で 20～80 時間程度加熱すればよい。

次いで、分相処理を施したアルカリホウケイ酸ガラスに対して酸処理を行う。酸処理を行うことによって、 B_2O_3 を主成分とする可溶相（ホウ酸相）が溶出して多孔質ガラスとなる。

酸処理については、可溶相が十分に溶出される条件とすればよく、例えば、米国特許第 2106744 号に記載された酸処理条件と同様の条件で行うことができる。

きる。例えば、硝酸、塩酸、硫酸などの無機酸を0.5～2規定程度の濃度で含む酸水溶液を用い、分相処理を施したアルカリケイ酸ガラスをこの溶液中に80～100℃程度で16～40時間程度浸漬すればよい。処理時間が不足すると、ホウ酸相を十分に溶出させることができず、一方、処理時間が長くなると、ガラスに割れなどが生じ易くなるので好ましくない。

上記した酸処理は、2回以上繰り返しても良い。

以上のことによって、本発明で用いる多孔質高ケイ酸ガラスを得ることができる。

(2) 吸着工程

10 本発明では、まず、上記した多孔質高ケイ酸ガラスに金属成分を吸着させる。金属成分は、金属原子または金属イオンの形態で吸着させればよい。金属原子と金属イオンを同時に吸着させてもよい。

吸着させる成分としては、周期表3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分（以下、「発光元素成分」ということがある）を用いる。これらの金属成分は、一種のみ吸着させてもよく、或いは二種以上吸着させても良い。

周期表3A族に属する元素としては、Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）、ランタノイド（La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジム）、Nd（ネオジム）、Pm（プロメチウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユウロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イッテルビウム）、Lu（ルテチウム）等が挙げられる。周期表4A族に属する元素としては、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）等が挙げられる。周期表5A族に属する元素としては、V（バナジウム）、Nb（ニオブ）、Ta（タンタル）等が挙げられる。周期表6A族に属する元素としては、Cr（クロム）、Mo（モリブデン）、W（タングステン）等が挙げられる。周期表7A族に属する元素としては、Mn（マンガン）、Tc（テクネチウム）、Re（レニウム）等が挙げられる。周期表8族に属する元素としては、Fe（鉄）、

C o (コバルト)、N i (ニッケル)、R u (ルテニウム)、R h (ロジウム)、P d (パラジウム)、O s (オスミウム)、I r (イルジウム)、P t (白金)等が挙げられる。周期表1 B族に属する元素としては、C u (銅)、A g (銀)、A u (金)等が挙げられる。周期表2 B族に属する元素としては、Z n (亜鉛)、5 C d (カドミウム)、H g (水銀)等が挙げられる。周期表4 B族に属する元素としては、S i (ケイ素)、G e (ゲルマニウム)、S n (スズ)、P b (鉛)等が挙げられる。これらの元素は、一種単独又は二種以上混合して用いることができ、金属原子又はイオンとして吸着させればよい。

これらの内で、特に、周期表第4周期に属する元素、第5周期に属する元素、10 ランタノイドなどが好ましい。これらの元素を金属原子又はイオンとして吸着させることにより、特に発光強度の高いガラスを得ることができる。

周期表第4周期に属する元素及び第5周期に属する元素としては、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、A g、S n等が好ましい。ランタノイドとしては、E u、C e、T b等が好ましい。特に、E u、C e等が、強い発光を示すので好ましい。15

多孔質ガラスに発光元素成分を吸着させる方法としては、例えば、上記した発光元素成分を含む溶液中に、多孔質ガラスを浸漬する方法、発光元素成分を含む溶液を多孔質ガラスに塗布する方法、CVD、スパッタなどの気相法を利用して多孔質ガラス中に発光元素成分を導入する方法等を採用できる。これらの方法によれば、多孔質ガラスの表面及び細孔中に発光元素成分を十分に吸着させることができる。特に、発光元素成分を含む溶液中に多孔質ガラスを浸漬する方法によれば、発光元素成分を容易に多孔質ガラスに浸透させることができ、強い発光を呈するガラスを得ることができる。20

上記した発光元素成分を含む溶液としては、周期表3 A族、4 A族、5 A族、25 6 A族、7 A族、8族、1 B族、2 B族及び4 B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分を含む化合物を溶解した溶液を用いることができる。例えば、上記元素を含む硝酸塩、酸化物、塩化物、炭酸塩、硫酸塩、有機金属塩等の化合物、これら化合物の水和物等を含む溶液を用いることができる。該溶液における溶媒については、特に限定はなく、水、有機溶媒などを

適宜選択すればよい。

発光元素成分を含む化合物の濃度については、特に限定的ではなく、使用する金属成分が完全に溶解する濃度であればよく、例えば、0.1～10重量%程度の濃度の水溶液を用いることができる。金属成分の濃度が高すぎると、焼成時に表面への金属成分の析出や、疊りが発生しやすくなる。一方、濃度が低すぎると吸着量が不足して十分な発光性能が得られないので好ましくない。

この溶液中に多孔質ガラスを浸漬する際の条件については特に限定的ではないが、通常、室温の溶液中に多孔質ガラスを浸漬すればよい。溶液中への多孔質ガラスの添加量については、特に限定的ではなく、吸着させようとする金属成分量によって適宜決めれば良い。例えば、上記した濃度範囲の溶液1リットル中に多孔質ガラスを1g～100g程度浸漬して、30分～3時間程度放置すればよい。

また、上記多孔質ガラスに金属成分を吸着させた後、一旦これを乾燥し、再び金属成分を吸着させてもよい。金属成分等を吸着させる工程と乾燥工程は、複数回繰り返すことも可能である。これにより、上記多孔質ガラスに発光元素成分を確実に吸着させることが可能となり、濃度消光を防いで、より発光強度の強い真空紫外光用蛍光体を得ることができる。

本発明によれば、発光元素成分を多量に含有させなくても強力に発光するため、低コストで発光ガラスを得ることができる。

発光元素成分が、希土類元素以外の場合、即ち、周期表4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分である場合には、特に低コストで発光ガラスを得ることができる。

また、発光元素成分が希土類元素である場合には、発光強度が強く、しかも長波長の紫外線(364nm)で発光が得られやすいという利点がある。

本発明では、更に、必要に応じて、該多孔質ガラスに、B、N、F、Al、P及びSからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(以下、「増感剤成分」ということがある)を吸着させることができる。これらの元素は、増感剤として機能するものであり、上記した金属成分の周囲に存在して、金属成分の環境を変えて発光強度を増加させる働きをするものである。

増感剤成分が上記発光元素成分とともに存在する場合には、高温で焼成することによって、増感剤成分が酸化物となり、金属原子からの蛍光を強くする効果を発揮するものと思われる。このため、発光元素成分と増感剤成分を吸着させた多孔質ガラスを焼成して得られる発光ガラスは、紫外光励起によって、より強い発光を呈するものとなる。

B、N、F、A1、P及びSからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を多孔質ガラスに吸着させる方法については、特に限定的ではないが、例えば、増感剤成分を含む溶液中に多孔質ガラスを浸漬する方法、増感剤成分を含む溶液を多孔質ガラスに塗布する方法等によって行うことができる。

増感剤成分を含む溶液としては、例えば、増感剤成分を含む可溶性化合物を溶解した水溶液を用いることができる。これらの化合物の濃度については、特に限定的ではないが、例えば、20～45重量%程度、好ましくは30～40重量%程度とすればよい。

この様な濃度範囲の水溶液を用いることによって、発光元素成分の周囲に増感剤成分が配位して有効に作用し、発光強度を増加させることができる。増感剤成分の濃度が高すぎると、ガラスの失透が生じやすくなるので好ましくない。また、この水溶液には、酸を加えることが好ましい。酸を含む水溶液を用いることによって、増感剤成分がガラス表面に析出しやすくなる。酸としては、硝酸、塩酸、硫酸などを用いることができ、特に硝酸が好ましい。酸の濃度は、特に限定的ではないが、通常、0.1～3規定程度とすればよい。酸濃度が高すぎると、増感剤成分が酸化物として析出しやすくなり、一方、酸濃度が低すぎると増感剤成分の吸着性が低下するので好ましくない。

増感剤成分を含む溶液による処理条件については、特に限定的ではないが、例えば、上記した金属成分を吸着させる条件と同様とすればよい。

多孔質ガラスに増感剤成分を吸着させる処理は複数回行っても良い。これにより、容易に増感剤成分を多孔質ガラスに浸透させることができ、より強く発光する蛍光体を得ることができる。

多孔質ガラスに増感剤成分を吸着させる工程は、後述する焼成工程の前であれば、どの段階で行ってもよく、回数等の条件も適宜設定可能である。従って、多

孔質ガラスに発光元素成分を吸着させる工程の前後どの段階で増感剤成分を吸着させてもよく、多孔質ガラスに発光元素成分を吸着させる工程と該多孔質ガラスに増感剤成分を吸着させる工程を同時にやってよい。また、多孔質ガラスに発光元素成分を吸着させる工程と該多孔質ガラスに増感剤成分を吸着させる工程との間に乾燥工程が入ってもよく、これら2つの吸着工程と乾燥工程とを複数回繰り返すこともできる。

(3) 焼成工程

上記した方法で多孔質ガラスに発光元素成分を吸着させた後、該多孔質ガラスを焼成する。これにより、多孔質ガラスの細孔が消失し、全体が収縮して透明なガラスとなる。

焼成温度は、900～1600℃程度とすることが好ましい。この程度の温度範囲で焼成することによって、発光元素成分が吸着した多孔質ガラスの孔径、表面状態等を適切に制御して、紫外光透過性、耐熱性、化学的耐久性、機械的強度等に優れ、強い蛍光を発する発光ガラスを得ることができる。

これに対して、焼成温度が900℃を下回ると、十分な蛍光を発する発光ガラスが得られず、一方、焼成温度が1600℃を上回ると、焼成した場合に基質のガラスが軟化があるので好ましくない。

焼成雰囲気については、還元性雰囲気中とすることが必要である。還元性雰囲気中で焼成することによって、大気中などの酸化雰囲気中で焼成する場合と比較して、発光強度の大きい発光ガラスを得ることができる。この理由については、明確ではないが、還元性雰囲気中で焼成する場合には、発光元素成分とガラスとの界面が、酸化性雰囲気で焼成した場合とは異なる状態となっていることによるものと思われる。還元性雰囲気中で焼成する方法については、特に限定はなく、例えば、水素ガス等の還元性ガスの雰囲気中で焼成する方法、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で焼成する方法等が挙げられる。

焼成時間については特に限定的ではないが、目的とする焼成の程度に応じて、30分～3時間程度の範囲から適宜決めればよい。焼成時間が短すぎると十分に細孔が消失しないので好ましくない。

焼成して得られた酸化物ガラスの冷却方法については、特に限定されるもので

はなく、例えば、一定温度の恒温槽内で冷却する方法、大気中に放置する方法等が挙げられる。この様に、焼成後のガラスは、放冷しても良いが、急速に冷却することによって、ガラスマトリックスと金属成分との反応を防止して、より強い蛍光を発する発光ガラスとすることができます。冷却速度は、適宜設定可能であるが、例えば、5℃／秒程度以上、好ましくは10℃／秒程度以上の冷却速度とすればよい。

上記した発光ガラスの製造方法によれば、比較的低廉な原料であるアルカリホウケイ酸ガラスを原料とするために、低コストで発光ガラスを製造することができる。しかも上記した製造方法によれば、比較的簡単な方法で大量に発光ガラスを製造することができる。

発光ガラス

上記した方法で得られるガラスは、 SiO_2 を96重量%程度以上、 B_2O_3 を0.5～3重量%程度、 Al_2O_3 を0.1～1.5重量%程度、並びに周期表3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分を50～200ppm程度含有するガラスである。また、このガラス中には、原料に由来するFeが、通常5～100ppm程度存在する。

上記ガラスは、多孔質高ケイ酸ガラスを焼成して得られる高ケイ酸ガラスを母材として、該多孔質ガラスの細孔部の焼結によって形成されるシリカ相の界面部分に、周期表3A族、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、2B族及び4B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分が分散した構造のガラスである。この様な構造のガラスは、上記金属成分が凝集することなく、均一性良く分散していることにより、紫外光によって励起される際に非常に強い発光を示す。従って、本発明の発光ガラスによれば、紫外線、X線等を可視域の光へ高効率に変換することができる。

さらに、本発明の発光ガラスは、ガラス母体が安定な酸化物ガラスであるため、耐熱性、化学的耐久性、機械的強度等にも優れている。したがって、紫外光照射による欠陥も発生し難いという利点がある。

また、該発光ガラスは、多量のシリカを含むため、ガラス母体の紫外線透過率

が高く、短波長の光で励起でき、さらに、紫外線照射による欠陥が発生し難いという特徴を有する。

更に、本発明の発光ガラスは、発光元素成分を多量に含ませなくても強力な蛍光を生じる。このため、本発明によれば、強い発光を示す発光ガラスを低成本で5 製造することができる。

更に、後述する実施例で示すように、本発明の発光ガラスは、バーナーで加温した状態においても強く発光する。また、加温した湯中でも強く発光する。従つて、本発明の発光ガラスは、常温で強い発光を呈するだけでなく、高温の空气中及び水中のいずれの環境においても強く発光する。このように、本発明のガラス10 は、優れた耐熱性と発光性を併せ持つものであり、各種の用途に有効に利用できる。

さらに、本発明の発光ガラスは、製造条件を適宜変更することにより、種々の形状に成形することができる。例えば、多孔質ガラスを製造する際に、高温で溶融させた後、種々の形状の金型に流し込み、冷却させて成形することにより、所望の形状の多孔質ガラスを製造できる。したがって、この様にして得た各種の形状の多孔質ガラスを用いることによって、チューブ、板、ファイバー等といった種々の形状の発光ガラスを生産することができる。

本発明の発光ガラスは、上述したような優れた機能を有するものである。このため、例えば、エキシマレーザー等の光軸調整等に使用可能である。さらに、ランプ用蛍光管、蛍光ファイバー、ディスプレイ、LCDのバックライト、表示装置等にも利用可能である。

発光ガラスの用途

本発明の発光ガラスは、上記した優れた特性を利用して、例えば、照明装置の発光体として用いることができる。本発明の発光ガラスを用いる照明装置は、上記発光ガラスと紫外線光源とを備えていればよい。その他の構成については特に限定はなく、公知の照明装置の種々の構成と同様でよい。

紫外線光源としては、X線または紫外線と呼ばれる波長範囲（0. 1 nm～400 nm程度）の電磁波を上記発光ガラスに照射できるものであればよい。具体的には、市販のブラックライト、紫外線ランプ等を用いることができる。紫外線

の強度、ワット (W) 数等は、特に限定されるものではなく、目的とする発光の程度などに応じて適宜設定できる。

また、本発明の発光ガラスは、水中でも紫外線を受けることにより発光する。このため、該発光ガラスを発光体として用いることにより、水中で使用可能な照明装置を作製することができる。例えば、該発光ガラスを水中に配置し、水の外から紫外光を照射する構成の照明装置、該発光ガラスを水中に配置し、光ファイバーの一方の端部を該発光ガラスの近傍に設置し、該光ファイバーの他の端部を紫外線光源と接続した構成の照明装置等とすることによって、水中照明装置として用いることができる。発光ガラスと光ファイバーの端部との距離については、特に限定的ではないが、通常、30 cm程度以下とすればよい。この様な構成の照明装置によれば、水の外に紫外線光源が配置される場合であっても、光ファイバーを介することにより、水中に設置した発光ガラスの近傍から紫外線を発光ガラスに対して照射することができる。この装置では、光ファイバーは、送電線とは異なり通電していないため、漏電の危険性が無い。また発光ガラス、光ファイバー、紫外線光源等の必要最小限の部材によって照明装置が構成されるため、照明装置の美感を損なうことも無い。

本発明の発光ガラスを利用した照明装置によれば、例えば、透明な板材上に該発光ガラスを設置し、夜間にブラックライトを照射して発光させることによって、人に快適な印象を与える空間を作製することが可能である。また、道路標識のマーカーに利用することも可能である。

また、本発明の発光ガラスは、後述する実施例に示すように、加熱した状態でも強く発光し、耐熱性と発光性とを併せ持つ優れた素材である。このため、この発光ガラスを利用することにより、水中、空气中などを問わず、高温環境下でも強く発光する耐熱性の照明装置を作製することができる。

更に、上記発光ガラスを用いてディスプレイ装置を作製することができる。該ディスプレイ装置は、本発明の発光ガラスを発光体として備えていればよく、その他の構成は特に限定されない。例えば、通常のLCDのバックライトとして利用することが可能であり、また、通常のディスプレイ装置のディスプレイ画面前部に設けて透過配置として利用することも可能である。

以下、図面を参照しつつ、本発明の発光ガラスを用いた照明装置の具体例を説明する。

図1は、本発明の発光ガラスを用いる照明装置の一例を模式的に示す図面である。図1に示す照明装置1は、基材2と、該基材2に設けられた発光ガラス3と、5 基板2に設けるか又は基板2から離れた位置に設置された紫外線光源4とを有するものである。

基板2としては、発光ガラス3の発光を阻害しないものであれども、その種類は特に限定されない。例えば、金属、ガラス、塀、岩、木材、コンクリート、プラスチック等の従来公知の基材が利用可能である。発光ガラス3は、照明部材(発10 光体)として機能するものであり、本発明の発光ガラスをそのまま用いてもよい、或いは、本発明の発光ガラスと基材(例えば、ガラス、金属、岩等)とを接続させて用いてもよい。

紫外線光源4としては、例えば、ブラックライト等を用いることができる。紫外線光源4は、発光ガラスに対して紫外線を照射できる位置に設ければ良く、基15 材2に設けても良く、或いは、基板2から離れた位置に設置して発光ガラス3に紫外線を照射する構成であってもよい。

発光ガラス3およびブラックライト4を基材2に設ける手段については、特に限定されるものではなく、留め具等により物理的に固定する方法、接着剤により接着する方法等、従来公知の物理的、化学的な接続方法、接着方法等を適宜利用20 できる。

この様な構成の照明装置1によれば、例えば、昼間は周囲の環境を損なわない透明なガラスとして利用でき、夜間はブラックライト4を利用した照明器具として、屋外でも長期間安定して利用できる。上記照明装置1は、例えば、夜間の危険箇所の表示、人に快適な印象を与えるような看板等への利用が可能である。

25 図2は、本発明の発光ガラスを水中に設置した構成の照明装置10を模式的に示す図面である。

図2に示す照明装置10は、水中に配置された発光ガラス13と、水の外部に設けられた紫外線光源14とを有するものである。発光ガラス13としては、本発明の発光ガラスをそのまま用いてもよいし、本発明の発光ガラスと基材(例え

ば、ガラス、金属、岩等）とを接続させて用いてもよい。紫外線光源14としては、例えば、紫外線ランプなどを用いることができる。紫外線光源14と発光ガラス13との距離は、紫外線光源14から照射された紫外線によって、発光ガラス13を発光させることができる距離であればよく、紫外線光源14の照射強度等に応じて適宜設定可能である。

上記照明装置10によれば、紫外線ランプ等の紫外線光源14を用いて、水の外部から発光ガラス13に対して紫外線を照射することによって、発光ガラス13を水中で発光させることができる。上記照明装置10は、従来の水中照明装置のように送電の必要性がないために、漏電の危険性がなく、さらに少ない部材から構成されるため、美感を損なうこともない。

図3は、本発明の発光ガラスを水中に設置した構成の照明装置20のその他の実施態様を模式的に示す図面である。図3の照明装置20は、水中に配置された発光ガラス23と、水の外部に設けられた紫外線光源24と、一方の端部が紫外線光源24に接続され、他端が発光ガラス23の近傍に位置するように設置された光ファイバー25とを有するものである。

この照明装置では、発光ガラス23は、本発明に係る発光ガラスをそのまま用いてもよいし、該発光ガラスと基材（例えば、ガラス、金属、岩等）とを接続させて用いてもよい。紫外線光源24としては、例えば、紫外線ランプなどを用いることができる。光ファイバー25は、紫外線光源24から照射された紫外線を発光ガラス23近傍に導入することができるものであればよく、特に限定されない。光ファイバー25を設置することによって、紫外線光源24から照射された紫外線が光ファイバー25中を通過し、発光ガラス23に対して、その近傍から紫外線を照射することができる。光ファイバー25の先端部は、発光ガラス23から離れた位置に設置する他、発光ガラス23に直接取り付けて、光ファイバー25と発光ガラス23とが一体となった構成としても良い。

この様な構成の照明装置では、光ファイバー25は、送電（通電）の必要性が無いため水中に設置でき、発光ガラス23の近傍から紫外線を照射して、強い発光強度を得ることができる。また、水中には、発光ガラス23と光ファイバー25のみ存在すれば照明装置として機能できるので、多くの部材を必要とすること

がなく、美感に優れた水中照明器具として利用できる。さらに、送電の必要性が無いため、漏電の危険性も無い。

上記照明装置20は、そのままでも水中で使用することが可能であるが、防水処理を施して使用することもできる。

5 上記各種照明装置は、上述した構成に限定されず、従来公知の照明装置の構成、配置、意匠等を利用して適宜変更が可能である。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の発光ガラスを用いる照明装置の一例を模式的に示す図面、図2は、本発明の発光ガラスを水中に設置した構成の照明装置を模式的に示す図面、
 10 図3は、本発明の発光ガラスを水中に設置した構成の照明装置のその他の実施態様を模式的に示す図面、図4(a)は、実施例1の発光ガラスの発光スペクトルを示すグラフ、図4(b)は実施例1の発光ガラスの発光強度の励起波長依存性を示すグラフ、図5(a)は実施例2の発光ガラスの発光スペクトルを示すグラフ、
 図5(b)は実施例2の発光ガラスの発光強度の励起波長依存性を示すグラフ、
 15 図6(a)は実施例3の発光ガラスの発光スペクトルを示すグラフ、図6(b)は実施例3の発光ガラスの発光強度の励起波長依存性を示すグラフ、図7(a)は実施例4の発光ガラスの発光スペクトルを示すグラフ、図7(b)は実施例4の発光ガラスの発光強度の励起波長依存性を示すグラフ、図8は実施例6のガラスの透過スペクトルを示すグラフ、図9は、実施例6において求めた各種の発光ガラ
 20 スの発光スペクトルを示すグラフ、図10は、実施例6において求めた各種のガラスについての発光強度の励起波長依存性を示すグラフ、図11は、実施例7において求めた各種の発光ガラスの発光スペクトルを示すグラフ、図12、実施例7において求めた各種のガラスについての発光強度の励起波長依存性を示すグラフである。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

廃ガラス(緑ガラス) 35.0重量%、 Na_2O 3.1重量%、 B_2O_3 33.3重量%、 SiO_2 26.2重量%、及び Al_2O_3 2.4重量%となるように、市

販の廃ガラス粉碎物に、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2 及び Al(OH)_3 を添加した。この混合物を大気中 1400°C で溶融させた後、冷却して直径約 10 cm 、厚さ 2 mm 弱の円盤状のアルカリホウケイ酸ガラスを得た。得られたガラスの組成は、仕込み値計算で Na_2O 8.4重量%、 CaO 3.9重量%、 Al_2O_3 2.5重量%、 SiO_2 51.6重量%及び B_2O_3 33.3重量%であり、更に、この合計量100重量部に対して、 Cr_2O_3 を約0.05重量部含むものであった。

その後、得られたアルカリホウケイ酸ガラスを、大気中において 600°C で40時間熱処理して分相させた

10 次いで、分相させたガラスを 1.2 cm 角程度に切り出し、研磨した後、1規定の硝酸中に浸漬し、 90°C で16時間酸処理を行って多孔質ガラスを得た。

得られた多孔質ガラスは、 SiO_2 を97.0重量%、 Al_2O_3 を0.8重量%及び B_2O_3 を2.1重量%含有し、更に、不純物として Na_2O を0.06重量%と CaO を0.04重量%含有する空隙率37%のガラスであり、可視域の光を吸収・散乱せず無色透明なものであった。

この多孔質ガラス約0.3gを、0.2gの $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を25mlの蒸留水に溶解させた溶液中に入れ、室温で1時間放置し、取り出して室温で乾燥させた。

その後、このガラスを $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度でゆっくり加熱し、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で 1100°C で2時間焼成して、透明なガラスを得た。

得られたガラスは、 SiO_2 を97.0重量%、 Al_2O_3 を0.8重量%、 B_2O_3 を2.1重量%、 Na_2O を0.06重量%及び CaO を0.04重量%含有し、更に、 Cu を610ppmと Fe を約60ppm含むものであった。

このガラスに対して波長 256 nm の紫外線を照射して発光スペクトルを求めた。得られた発光スペクトルを図4(a)に示す。

また、比較のために、上記した方法と同様にして $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた水溶液中に入れ、乾燥した後、大気中で 1100°C で1時間焼成して得たガラスについても、波長 256 nm の紫外線を照射して発光スペクトルを求めた。

得られた発光スペクトルも図4(a)に示す。

同図から明らかなように、上記した方法で得られたCuを吸着させた後、還元性雰囲気中で焼成して得たガラスは、256 nmの紫外線を照射することにより、450 nm～500 nmの領域で強く蛍光を発したが、大気中で焼成して得たガラスは、非常に弱い蛍光を発するだけであった。

5 図4 (b) は、還元性雰囲気で焼成して得たガラスについて、波長478 nmの蛍光の発光強度の励起波長依存性を示すグラフである。同図に示すように、このCuを吸着させたガラスは、波長230 nm～280 nm程度までの領域の紫外線の照射により励起され、強く発光することがわかった。

さらに、市販の6 W (ワット) の殺菌用紫外線ランプ (波長250 nm) を用
10 いて、2 cm離した場所から発光ガラスに対して紫外線を照射した。その結果、
顕著な発光を肉眼で観察できた。

実施例2

実施例1において酸処理を行って得た多孔質ガラス0.3 gを、0.2 gのSnCl₂・2H₂Oを25 mlの蒸留水に溶解させた溶液中に入れ、室温で1時間
15 放置し、取り出して室温で乾燥させた。

その後、2 °C/分の昇温速度でゆっくり加熱し、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で1100 °Cで2時間焼成して、透明なガラスを得た。

このガラスに対して波長264 nmの紫外線を照射して、発光スペクトルを求めた。得られた発光スペクトルを図5 (a) に示す。同図に示すように、上記した方法で得られたSnを吸着させたガラスは、264 nmの紫外線を照射することにより、400 nm付近の蛍光を強く発することがわかった。

また、このガラスにおける波長395 nmの蛍光の励起光スペクトルを調べた。結果を図5 (b) に示す。同図に示すように、このSnを吸着させたガラスは、波長250 nm～270 nm程度までの領域の紫外線の照射により励起され、強く発光することがわかった。

実施例3

実施例1において酸処理を行って得た多孔質ガラス0.3 gを、2.6 gのMn (NO₃)₂を25 mlの蒸留水に溶解させた溶液中に入れ、室温で1時間放置し、取り出して室温で乾燥させた。

その後、2℃/分の昇温速度でゆっくり加熱し、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で1100℃で2時間焼成して、透明なガラスを得た。

このガラスに対して波長300nmの紫外線を照射して、発光スペクトルを求めた。得られた発光スペクトルを図6(a)に示す。同図に示すように、上記した方法で得られたMnを吸着させたガラスは、300nmの紫外線を照射することにより、550nm～600nm領域で蛍光を強く発することがわかった。

図6(b)は、このガラスにおける波長568nmの蛍光の発光強度の励起波長依存性を示すグラフである。同図に示すように、Mnを吸着させたガラスは、波長200nm～320nm程度までの領域の紫外線の照射により励起され、断続的に強く発光することがわかった。

実施例4

実施例1において酸処理を行って得た多孔質ガラス0.3gを、0.7gのV(NO₃)₂を25mlの蒸留水に溶解させた溶液中に入れ、室温で1時間放置し、取り出して室温で乾燥させた。

その後、2℃/分の昇温速度でゆっくり加熱し、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で1100℃で2時間焼成して、透明なガラスを得た。

このガラスに対して波長315nmの紫外線を照射して、発光スペクトルを求めた。得られた発光スペクトルを図7(a)に示す。同図に示すように、上記した方法で得られたVを吸着させたガラスは、315nmの紫外線を照射することにより、470nm～530nm領域で蛍光を強く発することがわかった。

また、このガラスにおける波長508nmの蛍光の励起光スペクトルを調べた。結果を図7(b)に示す。同図に示すように、Vを吸着させたガラスは、波長240nm～340nm程度までの領域の紫外線の照射により励起され、断続的に強く発光することがわかった。

また、上記した発光元素成分以外にも、Ag、CoまたはCrを吸着させたガラスを作製し、紫外線を照射したところ、強い発光を示すことが確認できた。

また、実施例1～4において発光元素成分を吸着させた後、それぞれの多孔質ガラス0.3gを、15gのAl(NO₃)₃を溶解させた25mlの1N硝酸水溶液中に、室温で1時間浸漬して、該多孔質ガラスにAl(NO₃)₃を含浸させ

た。その後乾燥し、2°C/分でゆっくり昇温して、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で1100°Cで2時間焼成して、透明なガラスを得た。これらのガラスに紫外線を照射したところ、実施例1～4で得られた発光ガラスよりも、強い発光を示した。尚、これらのガラスでは、Al₁(NO₃)₃が焼成により分解されて、
5 Al₂O₃になっているものと思われる。

実施例5

実施例1で得たCuをドープした発光ガラスについて、下記の方法により空気中における発光性能を調べた。

まず、この発光ガラスを、バーナーで加熱し、これに4Wのブラックライトから紫外線（波長：254nm）を照射した。
10

周囲を暗くして観察したところ、このガラスは目視で確認できる程度に明るく発光した。

この結果より、実施例1で得たガラスは、加熱された状態において発光可能であり、優れた耐熱性と発光性とを併せ持つことが確認できた。

15 これにより、このガラスを利用することによって、耐熱性に優れ、かつ発光強度の強い照明装置を作製できることがわかった。

実施例6

実施例1において酸処理を行って得た多孔質ガラス0.3gを、0.5gのEu(NO₃)₃・xH₂Oを10mlの蒸留水に溶解させた水溶液中に入れ、室温で
20 2時間放置し、取り出して350°Cで1時間乾燥させて硝酸塩を分解した。次いで、再度、該多孔質ガラスを、0.5gのEu(NO₃)₃・xH₂Oを10mlの蒸留水に溶解させた水溶液中に入れ、室温で1時間放置し、取り出して室温で乾燥させた。

その後、このガラスを、2°C/分の昇温速度でゆっくり加熱し、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で1100°Cで2時間焼成して、透明なガラスを得た。
25

得られたガラスは、SiO₂を97.0重量%、Al₂O₃を0.8重量%、B₂O₃を2.1重量%、Na₂Oを0.06重量%及びCaOを0.04重量%含有し、更に、Euを500ppmとFeを約60ppm含むものであった。

得られたガラスの透過スペクトルを図8に示す。図8に示すように、得られた

ガラスは、300 nm付近から透過率が高くなり、400 nmより長波長側では透過率が80%以上であった。

また、このガラスに対して波長254 nmの紫外光を照射して、発光スペクトルを求めた。得られた発光スペクトルを図9に示す。尚、比較として、大気中で5 焼成すること以外は、上記した方法と同様にして得たガラスについても、発光スペクトルを求めた。図9において、実線は大気中で焼成して得た発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、破線は還元雰囲気中で焼成して得た発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。図9に示すように、還元雰囲気中で焼成して得た発光ガラスは、波長430 nm付近の青色蛍光を強く発することがわかつ10 た。一方、大気中で焼成して得た発光ガラスは、強い発光を示さなかった。

図10は、上記した各ガラスにおける波長430 nmの青色蛍光の発光強度の励起波長依存性を示すグラフである。図10では、実線は大気中で焼成して得た発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、破線は還元雰囲気中で焼成して得た発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。図10に示すように、還元15 雰囲気中で焼成して得た発光ガラスは、波長230 nm～350 nm程度までの紫外線の照射により励起されて、強く発光することがわかつた。

また、還元雰囲気中で焼成して得られた発光ガラスに対して、市販の6 W (ワット) の殺菌用紫外線ランプを用いて、2 cm離れた位置から紫外線波長 (250 nm) を照射したところ、顕著な青色発光を肉眼で観察できた。

20 酸化雰囲気中で1100°Cで焼成したガラスは、Euが3価に酸化されるため、ごく弱い赤色発光を示すだけであり、上記のような強い青色発光を示さなかった。

実施例7

廃ガラス(緑ガラス) 35.0重量%、Na₂O 3.1重量%、B₂O₃ 33.3重量%、SiO₂ 26.2重量%、及びAl₂O₃ 2.4重量%となるように、市25 販の廃ガラス粉碎物に、Na₂CO₃、H₃BO₃、SiO₂及びAl(OH)₃を添加した。この混合物を大気中1400°Cで溶融させた後、冷却して直径約10 cm、厚さ2 mm弱の円盤状のアルカリホウケイ酸ガラスを得た。得られたガラスの組成は、仕込み値計算でNa₂O 8.4重量%、CaO 3.9重量%、Al₂O₃ 2.8重量%、SiO₂ 51.6重量%及びB₂O₃ 33.3重量%であり、更に、

この合計量 100 重量部に対して、 Cr_2O_3 を約 0.05 重量部含むものであった。

その後、得られたアルカリホウケイ酸ガラスを、大気中、600°C で 40 時間熱処理して分相させた。

5 次いで、分相させたガラスを 1.2 cm 角に切り出し、研磨した後、1 規定の硝酸中に浸漬し、90°C で 24 時間酸処理を行って、多孔質ガラスを得た。

得られた多孔質ガラスは、 SiO_2 を 97.0 重量%、 Al_2O_3 を 0.8 重量% 及び B_2O_3 を 2.1 重量% 含み、更に、不純物として Na_2O を 0.06 重量% と CaO を 0.04 重量% 含有する含有する空隙率 37% のガラスであり、無色透明であった。

この多孔質シリカガラス 0.3 g を、0.5 g の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 10 ml の蒸留水に溶解させた水溶液中に入れ、室温で 1 時間放置し、取り出して 350°C で 1 時間乾燥させて、硝酸塩を分解した。次いで、再度、該多孔質ガラスを、0.5 g の $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 10 ml の蒸留水に溶解させた水溶液中に入れ、室温で 1 時間放置し、取り出して室温で乾燥させた。

その後、このガラスを、2°C/分の昇温速度でゆっくり加熱し、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で 1100°C で 2 時間焼成して、透明なガラスを得た。

また、比較として、大気中で焼成すること以外は、上記した方法と同様にして発光元素成分として Ce を含む透明ガラスを得た。

20 一方、上記した方法で $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を含む水溶液中に 2 回浸漬し、乾燥させた多孔質ガラスを、更に、15 g の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を溶解させた 20 ml の 0.5 N 硝酸水溶液中に、室温で 1 時間浸漬して、該多孔質ガラスに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を含浸させた。その後、室温から 350°C までゆっくり昇温して乾燥し、2°C/分の昇温速度で加熱して、カーボンを入れたアルミナるつぼ中で 1100°C で 2 時間焼成して、透明なガラスを得た。このガラスでは、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ が焼成により分解され Al_2O_3 として付着していると思われる。

上記した 3 種類のガラスに対して、波長 310 nm ~ 345 nm の領域の紫外線を照射して、発光スペクトルを求めた。測定結果を図 11 に示す。図 11 において、破線は大気中で焼成して得た発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示

し、一点鎖線は還元性雰囲気中で焼成して得た発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、実線は $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を含浸させた後、還元性雰囲気中で焼成して得た発光ガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。

図11に示すように、還元性雰囲気中で焼成して得た発光ガラスは、波長400 nm付近の蛍光を強く発することがわかった。また、 Al_2O_3 を付着させた発光ガラスは、波長390 nm付近の蛍光を強く発することがわかった。一方、大気中で焼成して得られた発光ガラスは、それほど強い発光を示さなかった。

図12は、上記した3種類のガラスについて、波長380 nmの蛍光の発光強度についての励起波長依存性を示すグラフである。図12において、破線は大気中で焼成して得られたガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、一点鎖線は還元性雰囲気中で焼成して得られたガラスから発生した蛍光スペクトルを示し、実線は Al_2O_3 を付着させたガラスから発生した蛍光スペクトルを示す。

図12に示すように、還元性雰囲気中で焼成して得られたガラスと、 Al_2O_3 を付着させたガラスは、いずれも波長230 nm～350 nm程度までの領域の15紫外線の照射により励起され、強く発光することがわかった。

実施例8

実施例6で得たEuをドープした発光ガラスについて、下記の方法により水中における発光性能を確認した。

まず、100℃の水500 mlを入れたビーカー中に、このガラスを浸漬し、20このガラスに対して、ビーカー外から4 W(ワット)のブラックライトから紫外線(波長: 365 nm)を照射した。

周囲を暗くしてガラスを観察したところ、ビーカー内部のガラスは明るく発光し、ビーカー外から目視で発光をはっきりと確認できた。

この結果より、実施例6で得たガラスは、加温した水中でも発光可能であり、25耐熱性と発光性とを併せ持つことが確認できた。

従って、このガラスを利用することによって、耐熱性に優れ、かつ発光強度の強い水中照明装置を作製できることがわかった。

実施例9

実施例6で得たEuをドープした発光ガラスについて、下記の方法により空気

中における発光性能を調べた。

まず、このガラスを、バーナーで加熱し、これに4Wのブラックライトから紫外線（波長：365nm）を照射した。

周囲を暗くしてガラスを観察したところ、目視で確認できる程度の明るい発光
5 が認められた。

この結果より、実施例6で得たガラスは、加熱された状態において発光可能であり、優れた耐熱性と発光性とを併せ持つことが確認できた。

従って、このガラスを利用することにより、耐熱性に優れ、かつ発光強度の強い照明装置を作製できることがわかった。

請求の範囲

1. 多孔質高ケイ酸ガラスに、周期表3 A族、4 A族、5 A族、6 A族、7 A族、8族、1 B族、2 B族及び4 B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分を吸着させた後、還元性雰囲気中において該多孔質ガラスを焼成することを特徴とする発光ガラスの製造方法。
2. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、周期表第4周期に属する元素、第5周期に属する元素及びランタノイドからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1に記載の発光ガラスの製造方法。
3. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、V、Cr、Mn、Fe、
10 Co、Ni、Cu、Ag、Sn、Eu、Ce及びTbからなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項2に記載の発光ガラスの製造方法。
4. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、希土類元素である請求項1に記載の発光ガラスの製造方法。
5. 多孔質高ケイ酸ガラスに吸着させる金属成分が、周期表4 A族、5 A族、
15 6 A族、7 A族、8族、1 B族、2 B族及び4 B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくとも一種の金属成分である請求項1に記載の発光ガラスの製造方法。
6. 焼成温度が、900～1600℃である請求項1に記載の発光ガラスの製造方法。
- 20 7. 焼成工程の前に、更に、B、N、F、Al、P及びSからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を多孔質ガラスに吸着させる工程を含む請求項1に記載の発光ガラスの製造方法。
8. 多孔質高ケイ酸ガラスが、アルカリホウケイ酸ガラスに熱処理を施して分相させた後、酸処理を行って得られるものである請求項1に記載の発光ガラス
25 の製造方法。
9. 請求項1～8のいずれかの方法で得られる発光ガラス。
10. SiO₂を96重量%以上、B₂O₃を0.5～3重量%、Al₂O₃を0.1～1.5重量%、並びに周期表3 A族、4 A族、5 A族、6 A族、7 A族、8族、1 B族、2 B族及び4 B族の各族に属する元素からなる群から選ばれた少なくと

も一種の金属成分を 50 ~ 2000 ppm 含有するガラスである請求項 9 に記載の発光ガラス。

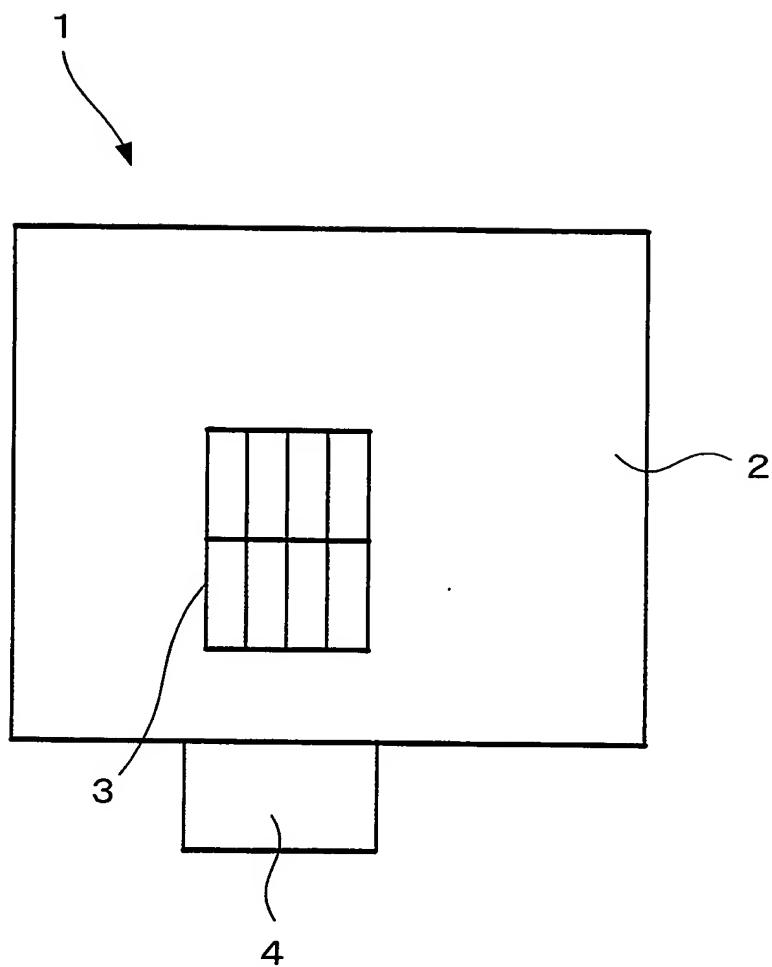
1 1. 請求項 9 に記載の発光ガラスと紫外線光源とを備えていることを特徴とする水中又は空气中で用いる照明装置。

5 1 2. 水中に配置された請求項 9 に記載の発光ガラスと、水の外部に設けられた紫外線光源と、一方の端部が紫外線光源に接続され、他端が発光ガラスの近傍に位置するように設置された光ファイバーとを有する照明装置。

1 3. 請求項 9 に記載の発光ガラスを発光体として備えたディスプレイ装置。

1/9

Fig. 1



2/9

Fig. 2

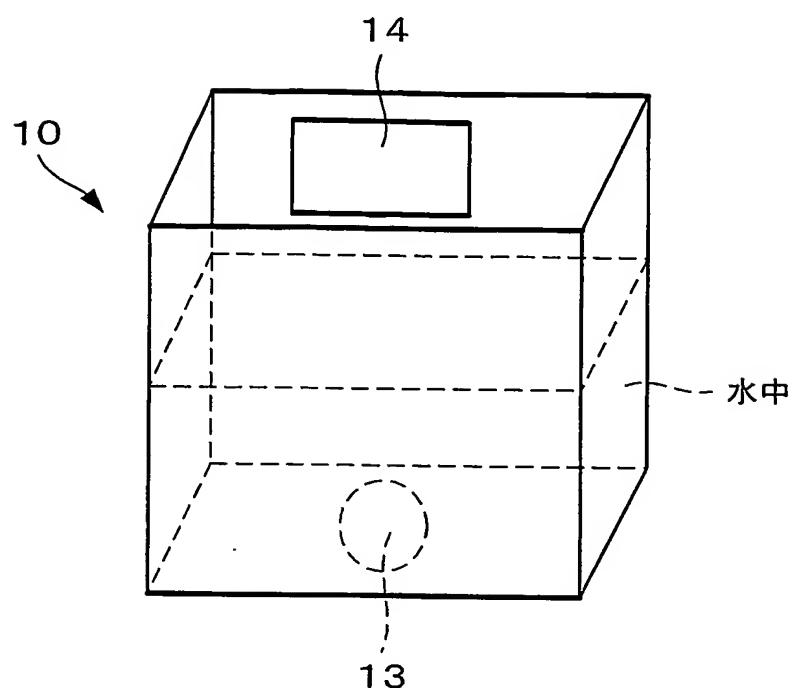
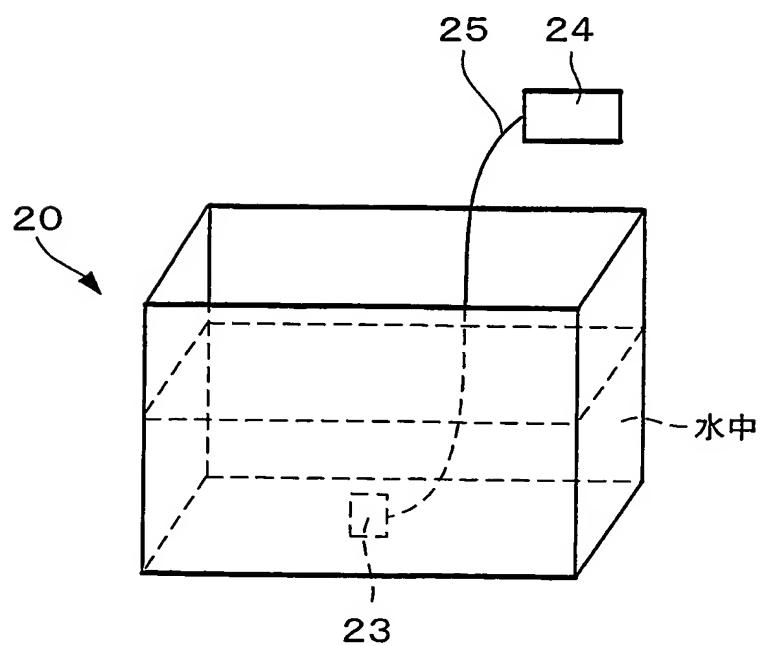


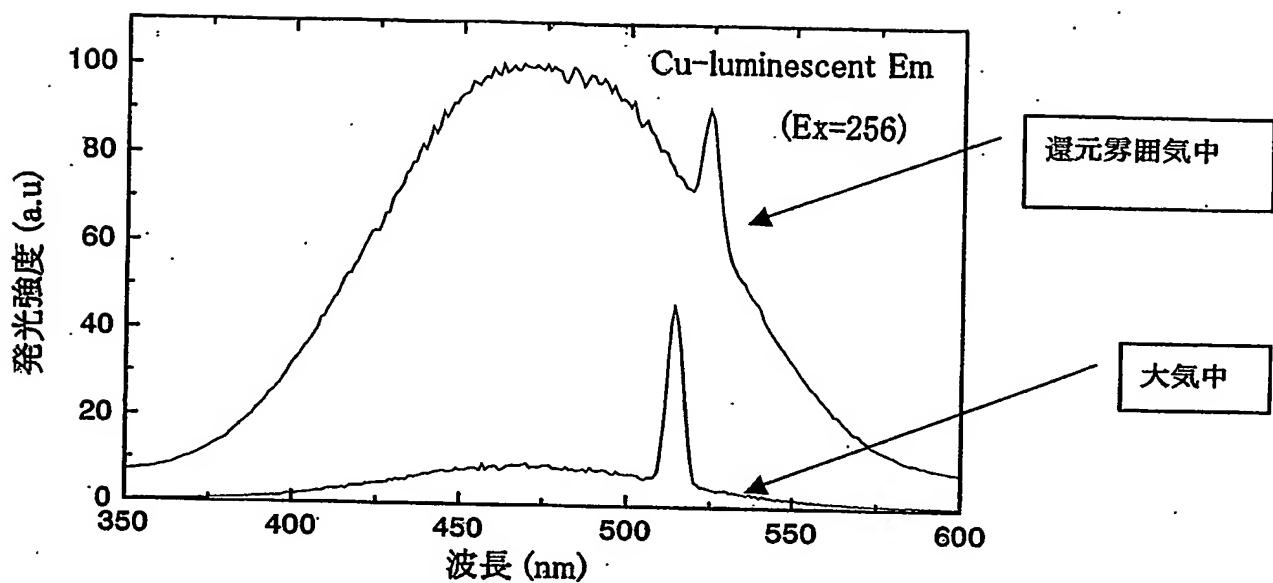
Fig. 3



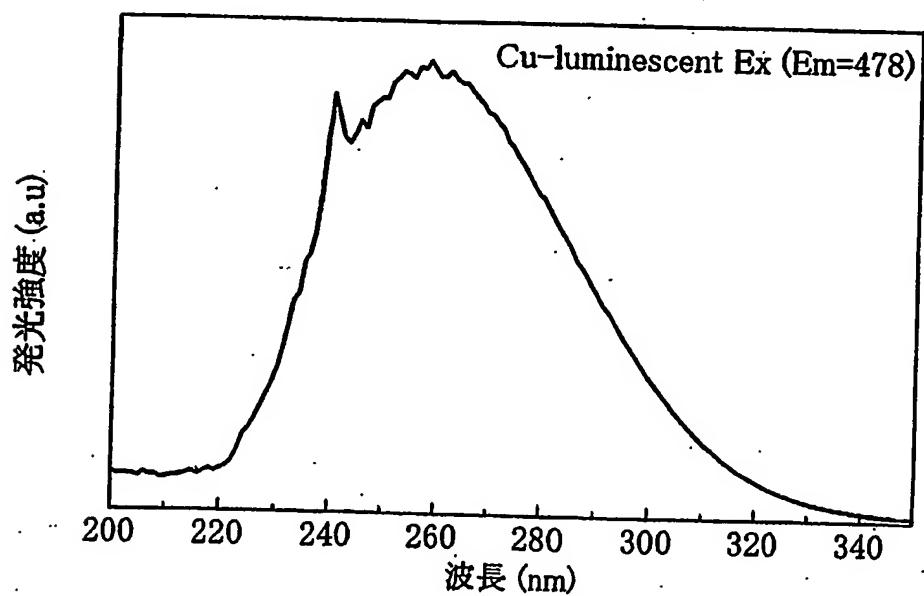
3/9

Fig. 4

(a)



(b)

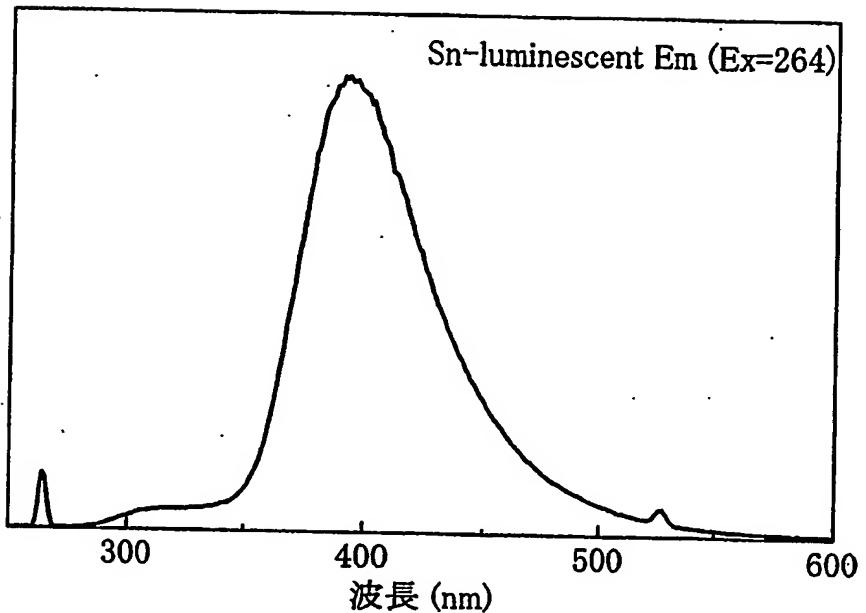


4/9

Fig. 5

(a)

発光強度 (a.u)



(b)

発光強度 (a.u)

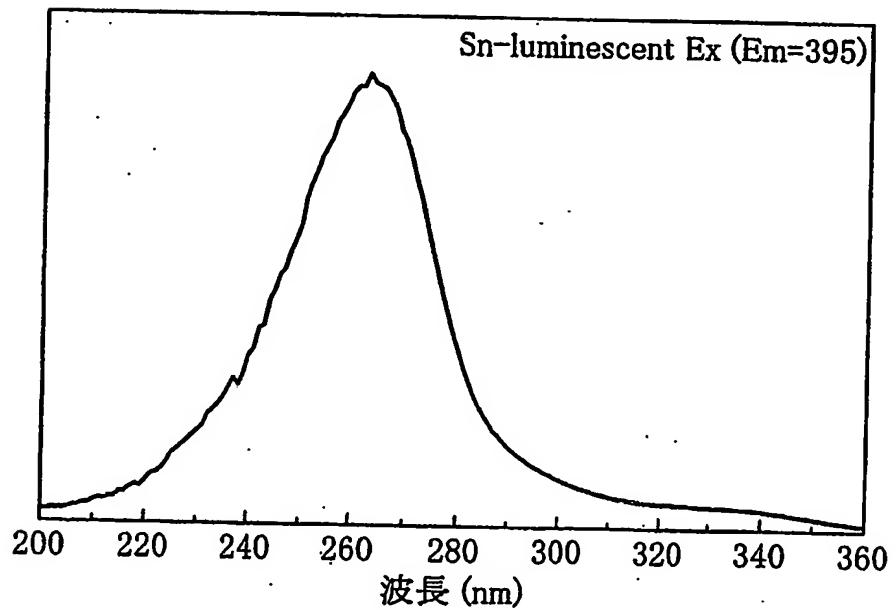
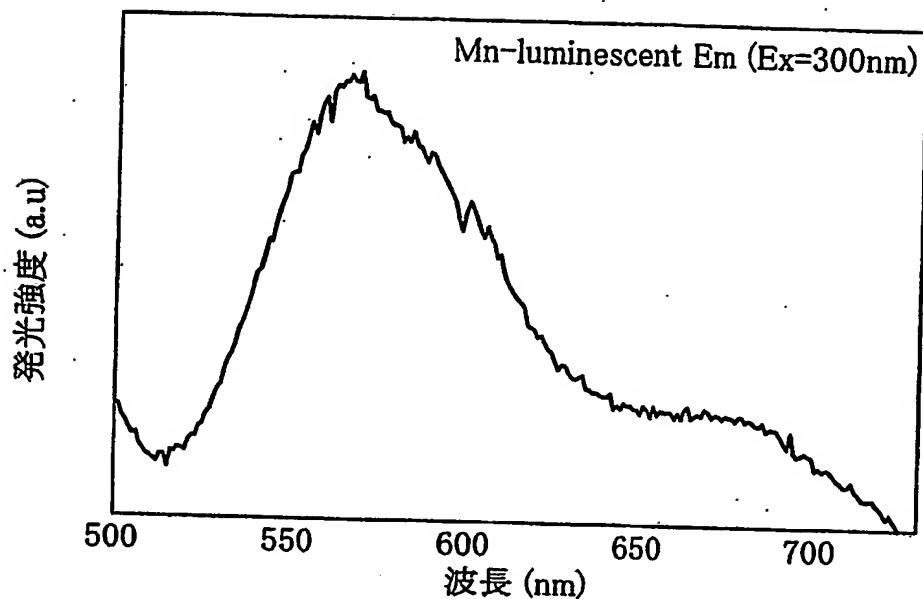
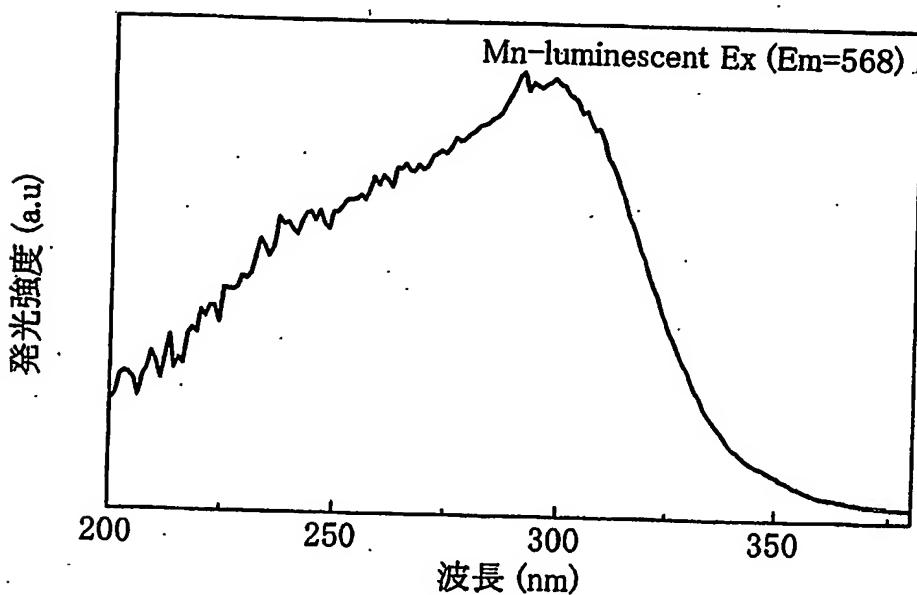


Fig. 6

(a)



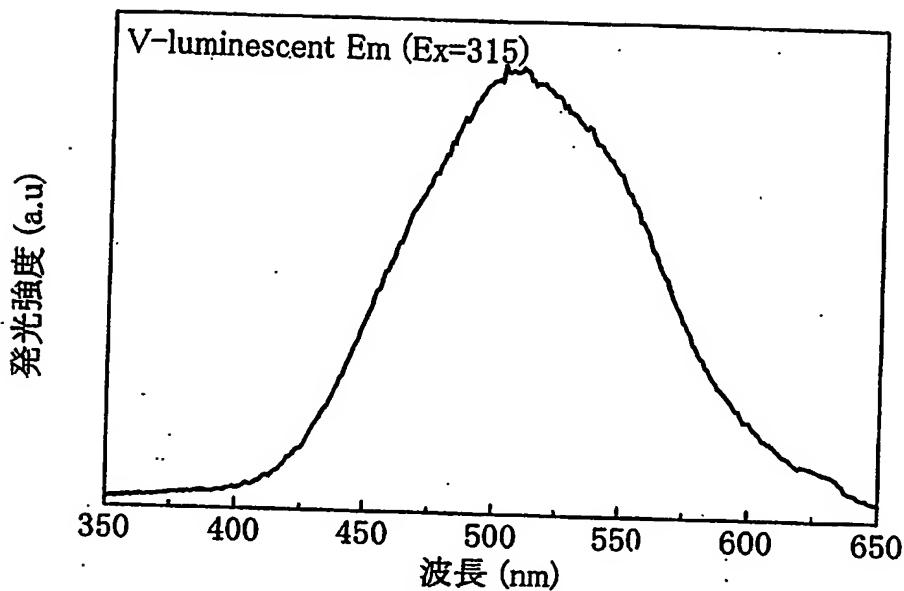
(b)



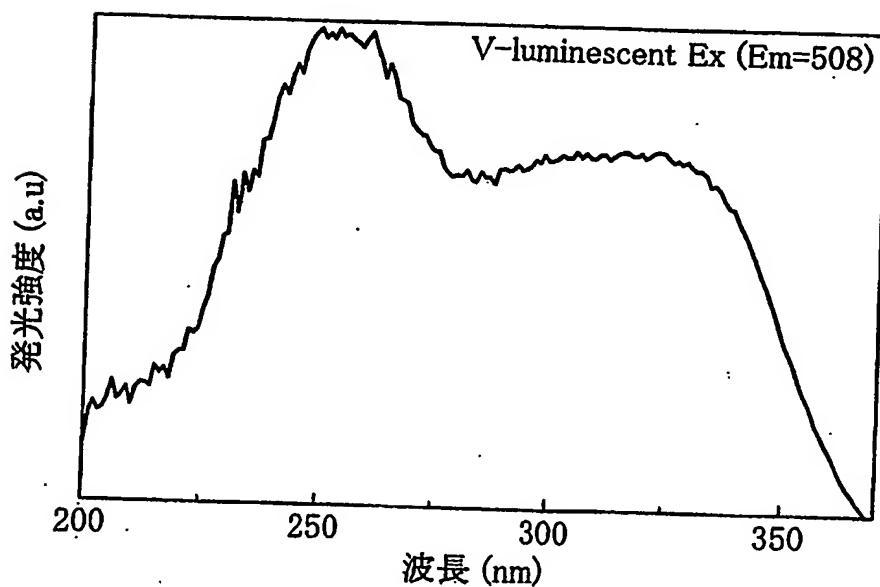
6/9

Fig. 7

(a)



(b)



7/9

Fig. 8

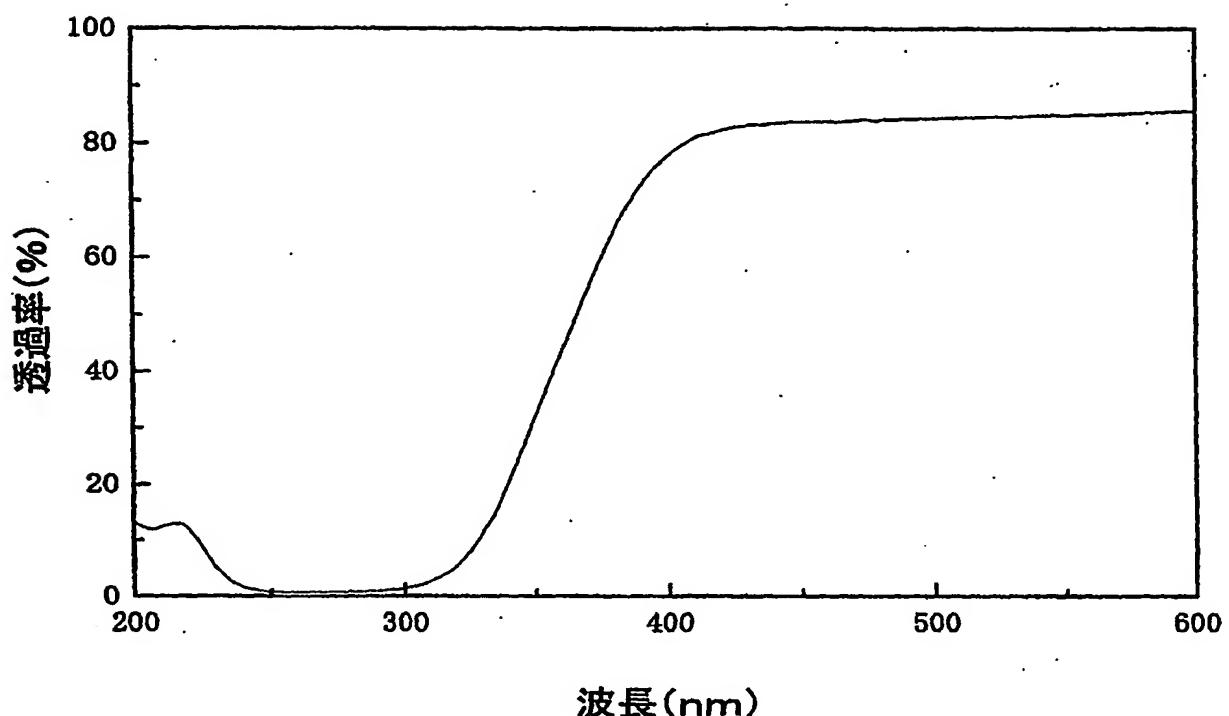


Fig. 9

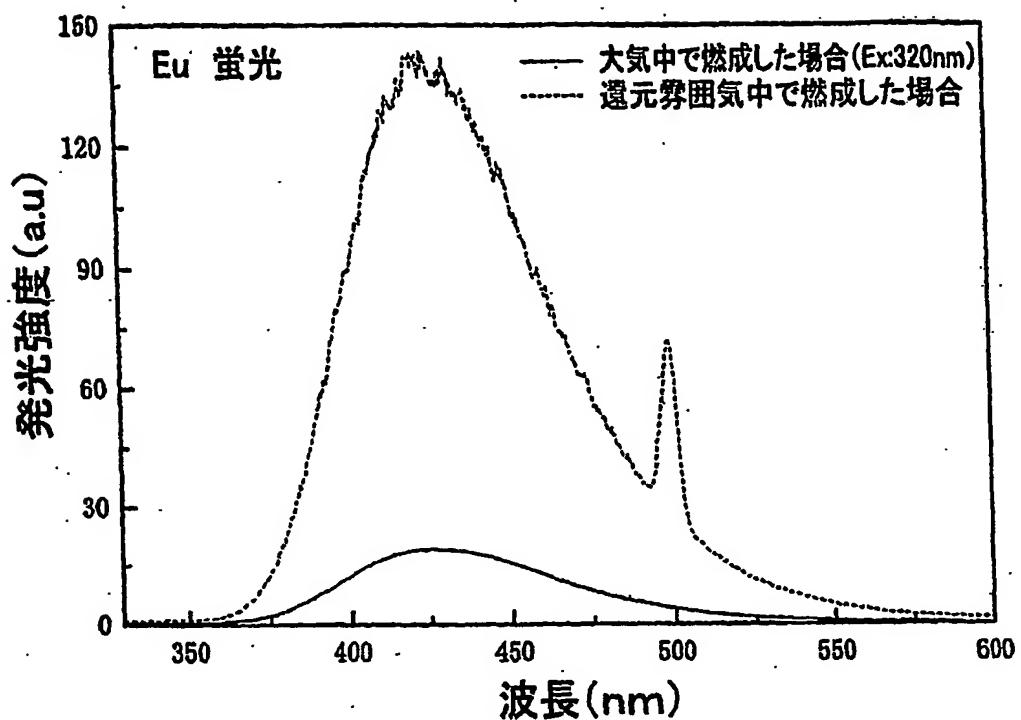
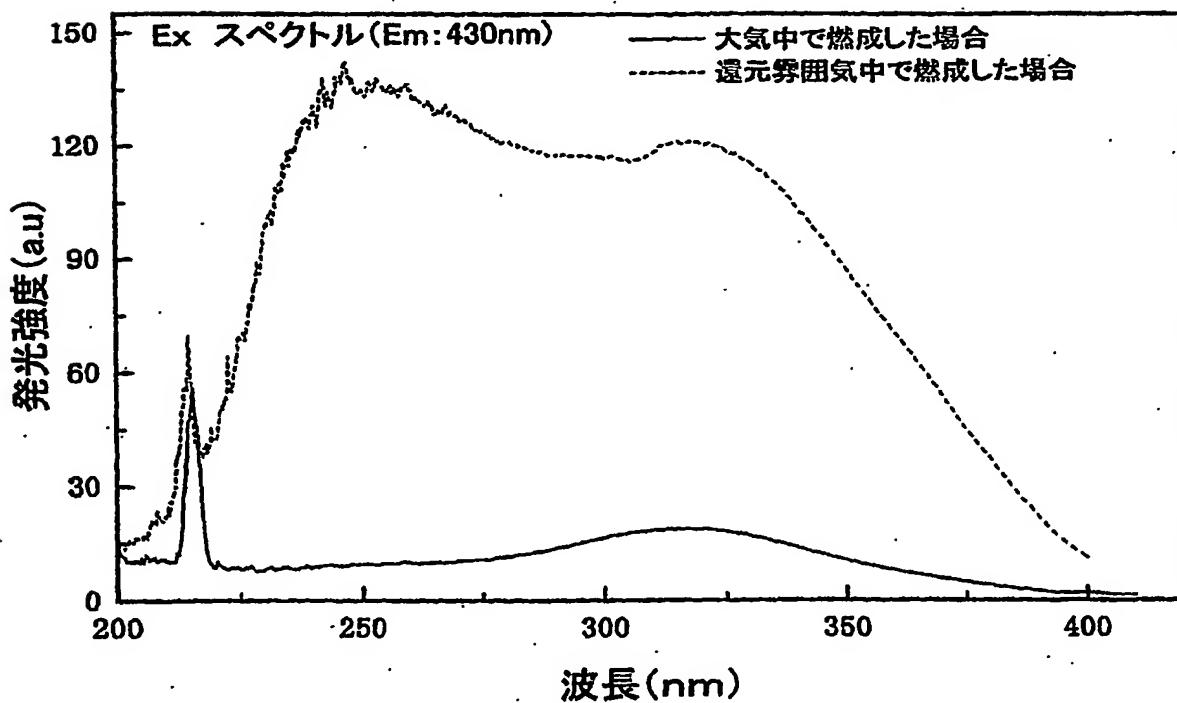


Fig. 10



9/9

Fig. 11

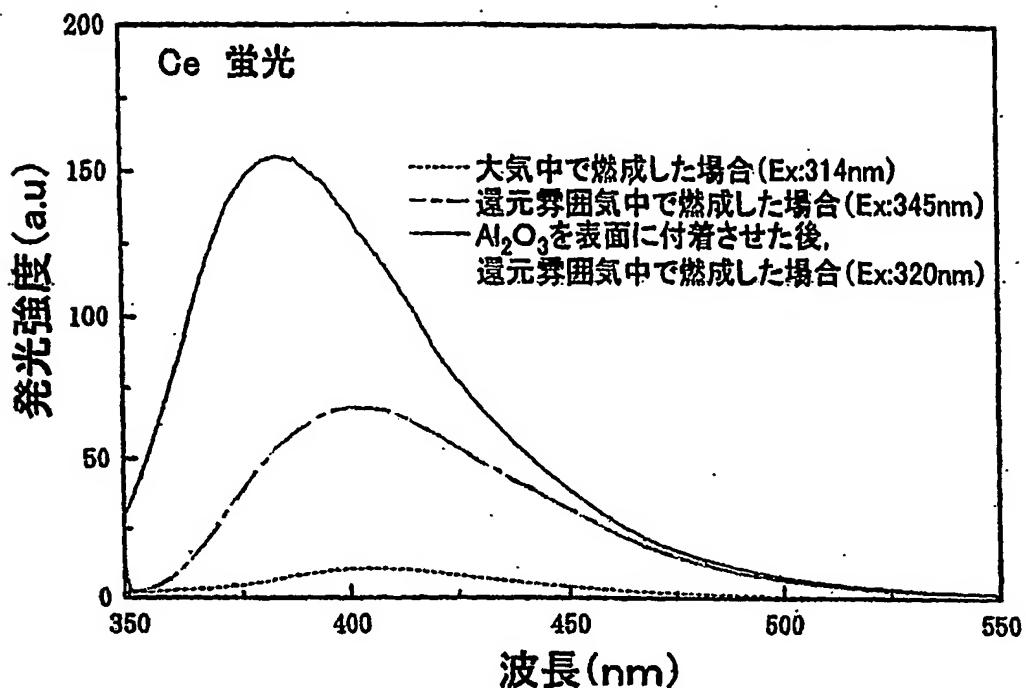
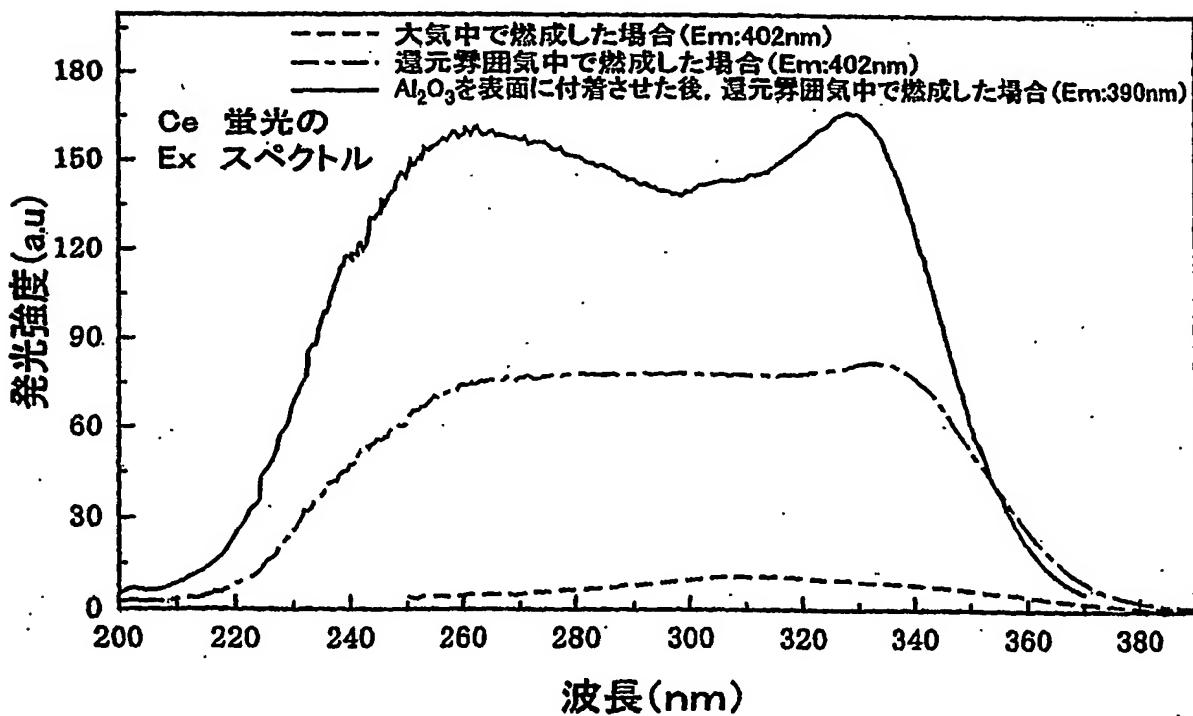


Fig. 12



特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用）－印刷日時 2003年11月27日 (27.11.2003) 木曜日 15時03分34秒

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v) 及び51の2.1(a)(v))	本国際出願に関し、 独立行政法人科学技術振興機構は、 本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年03月22日 (22.03.2003)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	日本セラミックス協会2003年年会講演予稿集
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	
VIII-5-1 (i)	開示の種類	その他: 発表会
VIII-5-1 (ii)	開示の日付:	2003年03月28日 (28.03.2003)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称:	第10回近畿産学官連携技術シーズ発表会
VIII-5-1 (iv)	開示の場所:	京都商工会議所
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のため になされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C03C4/12, C03C3/068, C03C15/00, C03C21/00, C03B8/00, C03B20/00, F21S8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C03C1/00-14/00, C03C15/00-23/00, F21S8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-330369 A (Masayuki NOGAMI), 19 December, 1995 (19.12.95), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0028], [0030] to [0054]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1,2,4,6,8,9 <u>3,5,7,10</u>
Y A	JP 1-76933 A (Seiko Epson Corp.), 23 March, 1989 (23.03.89), Full text (Family: none)	1,2,4,6,9 <u>3,5,7</u>
Y A	WO 96/21868 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA), 18 July, 1996 (18.07.96), Full text; Figs. 1 to 5 & US 5585640 A & JP 11-502610 A Full text; Figs. 1 to 5	1,2,4,6,8,9 <u>3,5,10</u>

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 19 February, 2004 (19.02.04)	Date of mailing of the international search report 09 March, 2004 (09.03.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/15208

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Sumio SAKUHANA et al., "Glass Handbook", Kabushiki Kaisha Asakura Shoten, 30 September, 1975 (30.09.75), pages 98 to 99	10
A	JP 49-134187 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 24 December, 1974 (24.12.74), Claims (Family: none)	11,12
A	JP 2000-326786 A (Ichikoh Industries Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), Claim 1 (Family: none)	11,12
A	JP 6-29001 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 04 February, 1994 (04.02.94), Par. Nos. [0010] to [0014], [0018] to [0020]; Fig. 1 (Family: none)	11,13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C03C4/12, C03C3/068, C03C15/00, C03C21/00
C03B8/00, C03B20/00, F21S8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C03C1/00-14/00, C03C15/00-23/00, F21S8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-330369 A (野上正行) 1995. 12. 19, 請求項1, 段落番号【0001】、【0028】、【0030】- 【0054】、第1-2図 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 8, 9
A		3, 5, 7, 10
Y	JP 1-76933 A (セイコーホーリング株式会社) 1989. 03. 23, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6, 9
A		3, 5, 7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 敬士

4T

3386

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 96/21868 A1 (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA), 1996.07.18, 全文, 第1-5図 & US 5585640 A & JP 11-502610 A, 全文, 第1-5図	1, 2, 4, 6, 8, 9
<u>A</u>		<u>3, 5, 10</u>
A	作花済夫、外2名編、ガラスハンドブック、株式会社朝倉書店, 1975.09.30, p. 98-99	10
A	JP 49-134187 A (松下電工株式会社) 1974.12.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11, 12
A	JP 2000-326786 A (市光工業株式会社) 2000.11.28, 請求項1 (ファミリーなし)	11, 12
A	JP 6-29001 A (スタンレー電気株式会社) 1994.02.04, 段落番号【0010】-【0014】, 【0018】-【0020】，第1図 (ファミリーなし)	11, 13